

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：32692
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22550173
 研究課題名（和文） 高い安全性と環境に低負荷性のアントシアニン系フォトクロミック材料の開発
 研究課題名（英文） Development of anthocyanin-based photochromic material having low environmental impact and high safety

 研究代表者
 柴田 雅史（SHIBATA MASASHI）
 東京工科大学・応用生物学部・教授
 研究者番号：00513657

研究成果の概要（和文）：合成アントシアニン系色素である 2-ヒドロキシ-4'-メトキシカルコン色素と多孔質粉体であるメソポーラスシリカを複合化することで、溶液ではないドライ条件でもフォトクロミック特性を発現する粉体を得た。紫外線照射による着色と遮光での消色のサイクルには少量の Al を添加したメソポーラスシリカが最も良好であった。一方、波長の異なる紫外線の交互照射による着消色サイクルには、細孔内にアルキルトリメチルアンモニウムイオンを含有するメソポーラスシリカが有効であった。

研究成果の概要（英文）：A composite of a synthetic anthocyanin-based dye (2-Hydroxy-4'-methoxychalcone) and mesoporous silica, which shows photochromic properties even in dry conditions (not as a solution), was prepared. For obtaining a composite material that displays a color upon ultraviolet irradiation and becomes colorless when stored in the dark, mesoporous silica that contains a small amount of Al was most suitable. On the other hand, mesoporous silica with alkyl trimethyl ammonium ions in the mesopores was most effective for a composite that showed coloration-decoloration cycles induced by alternating irradiation with ultraviolet light of different wavelengths.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011 年度	400,000	120,000	520,000
2012 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

 キーワード：光スイッチ、ナノ細孔体、フォトクロミズム、アントシアニン
 ヒドロキシメトキシカルコン、メソポーラスシリカ

1. 研究開始当初の背景

生体に対して安全・安心で環境負荷の懸念の少ないフォトクロミック色素として、植物

色素と同一の分子骨格をもつ合成アントシアニン色素（2-ヒドロキシ-4'-メトキシカルコンとその誘導体）が注目されている。しか

しながら、合成アントシアニン色素には、(1) 光や熱によって分解されやすい、(2) フォトクロミズムの発現は溶液中に限られる、という欠点がある。これらの欠点は、日用品で頻繁に活用されるインクジェットや商業印刷用インクとしての利用に大きな制約となる。

一方、均一なナノサイズの細孔を有するメソポーラスシリカ粉体は、その細孔内に有機分子を吸着することで、有機分子の分解を抑制したり、溶液状態とは異なる特性を有機分子に付与したりすることが可能であることが報告されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、人体に優しく環境負荷の低い合成アントシアニン色素を用いて、これと細孔内修飾したメソポーラスシリカを複合化することで、水や溶媒を使用しないドライ条件でも使用可能なフォトクロミック材料を得ることにある。

具体的には、メソポーラスシリカのナノ細孔内に適切な金属元素や有機分子を導入することで合成アントシアニン色素のメソポーラスシリカへの吸着特性を高め、かつ細孔内での光異性化を効率的に起こさせる手法を確立することを目標とした。

3. 研究の方法

メソポーラスシリカの合成と修飾：シリカ源として TEOS、構造形成剤としてアルキルトリメチルアンモニウム塩を用いて MCM-41 型のメソポーラスシリカを水熱合成した。合成段階で Al 塩または Fe 錯体を添加した Al 含有タイプおよび Fe 含有タイプも併せて合成した。複合化はヒドロキシメトキシカルコン色素のエタノール溶液にメソポーラスシリカを分散させ、これを 5°C で一晩静置させて色素をメソポーラスシリカへと吸着させることによりおこなった。

フォトクロミック特性の評価：UV-A (352nm) 照射による着色、暗所での保管による消色、UV-A 照射による再着色の挙動について検討をおこなった。また消色反応をおこす UV-C (254nm) と UV-A を交互に照射することで、着色と消色を繰り返す挙動についても検討した。

4. 研究成果

(1) 色素の吸着方法と複合粉体のフォトクロミック特性発現条件

担体としてアモルファスシリカ（シリカゲル）を用いて、色素を担体へと効率的に吸着させる条件および得られた複合体が可逆的な光着消色（UV-A 波照射による着色と遮光条件での経時消色）をおこす条件の検討をおこなった。

2-ヒドロキシ-4'-メトキシカルコン色素

は消色型（t-カルコン型、t-C 型）と着色型（フラビリウムカチオン型、FV+型）との間で異性化反応をおこす（図 1）。この二つの型のシリカ表面への吸着を比較したところ、t-C 型に対して FV+型は 1.8 倍の吸着量を示した。そこで色素溶液に UV-A を照射することで溶液中の色素のほとんどを着色型に変換した上で担体への吸着操作をおこなったところ、鮮やかな黄色を呈する複合粉体を得ることができた。

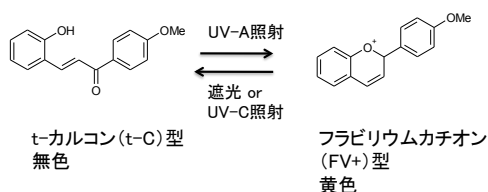


図 1 光照射による 2-ヒドロキシ-4'-メトキシカルコン色素の色変化

この粉体を遮光条件で 2 週間程度保管すると t-C 型への変換ともなう消色がおこり、この消色した粉体に UV-A 波を照射すると再着色をするという可逆的着消色挙動を示した。複合粉体での消色反応が溶液中の場合に比べて長時間を要するのは、t-C 型への変換に水付加が必要なためと考えられた。そこで高温高湿度（40°C、相対湿度 75%）の条件下で複合体の遮光保管を行ったところ、溶液中と同等の 5 日程度で消色させることができた。

(2) Al 含有メソポーラスシリカ・色素複合体のフォトクロミック特性

担体としてシリカゲルを用いた複合体では、黄色に着色した粉体が得られたものの、その色の濃さはまだ不十分であった。そこで担体を本研究の主材であるメソポーラスシリカ（表面積約 1000m²/g、細孔径 2.8nm）へと変更し、色素吸着量の向上検討をおこなった。

金属を含有させていないメソポーラスシリカを用いた場合、色素吸着量はシリカゲルに対して約 2 倍に向上し、外観も濃黄色となって実用上十分な濃さとなった。

さらに、MPS の合成段階で Al 塩を添加することでシリカ骨格中に Al を導入し、これによって細孔内にカチオン交換サイトを生成させると、色素吸着量はさらに向上した。ただしシリカ骨格への Al の導入は、着色型である FV+型を細孔内で安定化させる作用も有しているため、遮光条件での消色（t-C 型への変換）がより長時間を要するようになるという好ましくない傾向も示した。

色素吸着量と着消色挙動のバランスを考えると Al 含有量は Al/Si=0.05 以下が好ましいと結論された。

(3) 鉄含有メソポーラスシリカの効率的な合成方法の確立とその色素複合体のフォトクロミック特性

Al と同様に Fe もシリカ骨格に取り込まれるとカチオン交換サイトを形成するため、色素の吸着量や複合体のフォトクロミック特性に影響を与えることが期待できる。ただし硝酸塩などを用いた通常の金属含有メソポーラスシリカの調製方法では、安定に骨格内に Fe を取り込ませることは難しい。特に、メソポーラスシリカを色素の担体として用いる本研究では、骨格外に酸化鉄が生じて粉体が褐色になることは避けたい。そこで骨格外の酸化鉄生成を極力抑えた、メソポーラスシリカへの Fe 導入手法を検討した。その結果、金属源としてアセチルアセトナート錯体を用いることで、骨格外の酸化鉄生成がほとんどない、白色の鉄含有メソポーラスシリカ粉体が合成可能であることを見出した。

また合成段階で Fe を導入させるのではなく、格子欠陥が多くなる水熱合成条件で金属フリーのメソポーラスシリカをまず合成し、これを金属塩溶液と混合処理することでも Fe をメソポーラスシリカの格子中に多量に導入できることを確認した。

ただしこれらの手法で合成した Fe 含有メソポーラスシリカに色素を吸着させた複合体では、色素の吸着量は向上したものの、着色型を安定化させる効果が高すぎて、複合体のフォトクロミック性能の向上にはつながらなかった。

(4) 細孔内有機修飾メソポーラスシリカのフォトクロミック性能

前項で検討をおこなった遮光条件での消色反応に代えて、粉体に UV-C を照射することによる短時間での消色手法について検討した。

異なる波長の光照射による可逆的着色消色反応をおこさせるためには、t-C 型と FV+型の平衡反応のバランスをとる必要がある。色素溶液系の場合、酸性では FV+が安定化して着色状態のみとなり、逆に塩基性では t-C 型で安定するために着色反応がおこらない。pH を 4.4 程度に調整することで UV-A 照射による着色と UV-C 照射による消色の着消色サイクルを発現させることができる。

一方、金属を含有しないメソポーラスシリカと色素の複合体では、酸性溶液の場合と同様に、UV-A 波と UV-C 波を交互照射しても着色したままで、消色の挙動はほとんどみられなかった。

前項で示したように、シリカ骨格内に Al を導入すると、FV+型が細孔内で安定化され複合体は着色状態になりやすくなった。逆に、t-C 型の状態で安定化するには細孔内を疎水化することが効果的であった。

細孔内の疎水化の簡便な手法としては、メソポーラスシリカの構造形成剤（アルキルトリメチルアンモニウムイオン、通常は焼成によって除去する）をそのまま活用するという方法がある。未焼成のメソポーラスシリカの細孔内には構造形成剤分子が存在しており、これに色素を吸着させた複合体は、未焼成のメソポーラスシリカに比べて t-C 型が安定化した。しかしながらこの効果が高すぎるため、UV-A と UV-C の交互照射では焼成品のメソポーラスシリカとは逆に、消色の状態からほとんど変化がみられなくなった。

そこで未焼成メソポーラスシリカを塩酸・エタノール混合溶媒で洗浄することで細孔内の構造形成剤の残存量を 15%程度まで低下させたところ、t-C 型を安定化させる作用が弱まり、この疎水化メソポーラスシリカを用いた複合体は UV-A 照射による着色、UV-C 照射による消色の着消色サイクルを発現させることが確認された (図 2)。

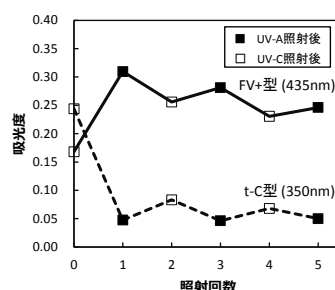


図 2 異なる波長の紫外線照射による複合体の吸光度の変化

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

①CHAIKRIANGKRAI Amata, TAKESHITA Yuka, SHIBATA Masashi, Ultraviolet Absorption Capabilities of Iron-Containing Mesoporous Silicas Synthesized by Various Methods, J. Jpn. Soc. Colour Mat., 査読有, 85, 2012, 439-448
DOI:10.4011/shikizai.85.439

②Takakazu Takenouchi, Yuta Kawano, Yasuhiro Takeuchi, Yoshiumi Kohno, Katsuhiko Takagi, Masashi Shibata, Photochromism of 2-hydroxy-4'-methoxychalcone adsorbed on mesoporous silicate, J. Jpn. Soc. Color Mat., 査読有, 84, 2011, 308-312
DOI:10.4011/shikizai.84.308

③Amata Chaikriangkrai, Yuka Takeshita, Masashi Shibata, Synthesis of Iron-containing Mesoporous Silica Aiming to Use as a New Sunscreen Ultraviolet

Absorber, Chem. Lett., 査読有, 40, 2011, 693-695

DOI:10.1246/cl.2011.693

④Yuta Kawano, Takakazu Takenouchi, Yoshiumi Kohono, Ryoka Matsushima, Masashi Shibata, Photochromism of a 2-hydroxy-4'-methoxychalcone/silica composite, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 査読有, 83, 2010, 289-294

DOI:10.4011/shikizai.83.289

〔学会発表〕(計6件)

①手島綾乃、河野芳海、柴田雅史, 細孔内修飾メソポーラスシリカ/フラビリウム色素複合体の光着消色挙動, 色材研究発表会, 2012年09月21日, タワーホール船堀(東京都)

②Amata Chaikriangkrai, Yuka Takeshita, Masashi Shibata, Relationships between the Synthesis Conditions of Fe-Containing Mesoporous Silica and Its Effectiveness as a New Cosmetic Sunscreen Material, 14th IACIS, 2012年05月17日, 仙台国際センター(宮城県)

③川野裕太, 武内貴和, 竹内泰宏, 河野芳海, 高木克彦, 柴田雅史, 合成アントシアニンと有機処理メソポーラスシリカの複合体とそのフォトクロミック特性, 色材研究発表会, 2011年11月15日, タワーホール船堀(東京都)

④チャイケンカイアマタ, 竹下侑花, 柴田雅史, 紫外線吸収剤を目指した鉄含有メソポーラスシリカの合成, コロイドおよび界面化学討論会, 2011年9月8日, 京都大学(京都府)

⑤早乙女綾, 柴田雅史, アントシアニン色素のゼオライトおよびメソポーラスシリカへの吸着特性, 色材研究発表会, 2010年11月5日, タワーホール船堀(東京都)

⑥武内貴和, 高木克彦, 柴田雅史, 2-ヒドロキシ-4'-メトキシカルコン/メソポーラスシリカ複合体のフォトクロミズム, 光化学討論会, 2010年9月10日, 千葉大学(千葉県)

〔図書〕(計1件)

柴田雅史, 日刊工業新聞社, おもしろサイエンス リップ化粧品の科学, 2012, 128

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.shibatalab.org/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴田 雅史 (SHIBATA MASASHI)

東京工科大学・応用生物学部・教授
研究者番号: 00513657

(2) 研究分担者

高木 克彦 (TAKAGI KATSUHIKO)
(財)神奈川科学技術アカデミー・
研究顧問
研究者番号: 60023264

(3) 連携研究者

なし